

METHOD FOR PRODUCING ALKYLENE CARBONATE

Publication number: JP2004107241

Publication date: 2004-04-08

Inventor: KAWANAMI HAJIME; SASAKI AKIYOSHI; IKUSHIMA YUTAKA

Applicant: NAT INST OF ADV IND & TECHNOL

Classification:

- international: C07D317/12; C07D317/22; C07D317/42; C07D317/00;
(IPC1-7): C07D317/12; C07D317/22; C07D317/42

- european:

Application number: JP20020270716 20020917

Priority number(s): JP20020270716 20020917

Report a data error here

Abstract of JP2004107241

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an alkylene carbonate, by which the substituted or non-substituted alkylene carbonate can efficiently be produced in an accelerated synthetic reaction without using a metal catalyst having various problems, in order to achieve the industrial production targeting the reduction in environmental loads.

SOLUTION: The method for producing the alkylene carbonate is characterized by reacting a substituted or non-substituted alkylene oxide with carbon dioxide in a solvent comprising an imidazole salt-based ionic solvent or the imidazole salt-based ionic solvent and an organic base under a carbon dioxide pressure of 0.5 to 50MPa at a temperature of 30 to 250[deg.]C. Supercritical carbon dioxide at ≥ 7.1 MPa and ≥ 32 [deg.]C or semicritical carbon dioxide at ≥ 5.0 MPa and ≥ 10 [deg.]C is preferably used as the carbon dioxide.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107241

(P2004-107241A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 07 D 317/12

C 07 D 317/12

C 07 D 317/22

C 07 D 317/22

C 07 D 317/42

C 07 D 317/42

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-270716 (P2002-270716)
 (22) 出願日 平成14年9月17日(2002.9.17)

特許法第30条第1項適用申請有り 2002年9月18日～20日 開催の「化学工学会 第35回秋季大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100071825
 弁理士 阿形 明
 (72) 発明者 川波 肇
 宮城県仙台市泉区館5丁目18の8
 (72) 発明者 佐々木 皇美
 宮城県仙台市青葉区向田2-2-21
 (72) 発明者 生島 豊
 宮城県仙台市青葉区水の森1丁目3番26号

(54) 【発明の名称】 アルキレンカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷低減化を目的とした工業生産を達成するために、種々問題のある金属触媒を使用しなくとも合成反応を促進させる置換又は非置換カーボネートの効率的製造方法を提供する。

【解決手段】 置換又は非置換アルキレンオキシドと二酸化炭素をイミダゾール塩系イオン性溶媒又はイミダゾール塩系イオン性溶媒と有機塩基からなる溶媒の存在下で二酸化炭素が0.5～50 MPaの範囲の圧力を呈する加圧下30～250℃の範囲の温度で反応させる。二酸化炭素として7.1 MPa以上、32℃以上の超臨界二酸化炭素又は5.0 MPa以上、10℃以上の亜臨界二酸化炭素を用いるとよい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

置換又は非置換アルキレンオキシドと二酸化炭素をイミダゾール塩系イオン性溶媒又はイミダゾール塩系イオン性溶媒と有機塩基からなる溶媒の存在下で二酸化炭素が 0.5 ～ 50 MPa の範囲の圧力を呈する加圧下 30 ～ 250℃ の範囲の温度で反応させることを特徴とする置換又は非置換アルキレンカーボネートの製造方法。

【請求項 2】

二酸化炭素として 7.1 MPa 以上、32℃ 以上の超臨界二酸化炭素又は 5.0 MPa 以上、10℃ 以上の亜臨界二酸化炭素を用いる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

イミダゾール塩系イオン性溶媒として、1-エチル-3-メチルイミダゾール、1-ブチル-3-メチルイミダゾール、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾール、1-オクチル-3-メチルイミダゾール、1-デシル-3-メチルイミダゾール、1,3-ジエチルイミダゾール及び 1,3-ジメチルイミダゾールの中から選ばれた少なくとも 1 種の N-アルキルイミダゾールの塩であって、その塩を構成するアニオンが BF_4^- 、 NO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 又はハロゲンイオンからなるものを用いる請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

イミダゾール塩系イオン性溶媒が 1,3-ジメチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-オクチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート及び 1-デシル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレートの中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1、2 又は 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

イミダゾール塩系イオン性溶媒の用量が上記アルキレンオキシドに対し、モル比で 0.001 ～ 1000 の範囲である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

有機塩基が 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、シクロヘキシルテトラメチルグアニジンである請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

有機塩基の用量がイミダゾール塩系イオン性溶媒に対し、モル比で 0.001 ～ 1 の範囲である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の製造方法。

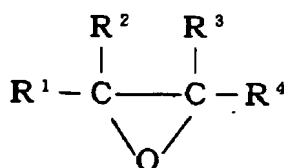
【請求項 8】

二酸化炭素の用量が上記アルキレンオキシドに対し、モル比で 5 ～ 100 の範囲である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

置換又は非置換アルキレンオキシドが一般式

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一であっても又異なってもよい、水素又は置換基を有していてもよい、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリール基を示し、ここで置換基はハロゲン、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ

10

20

30

40

50

ル基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン基、スルホニル基を意味する。)

で表されるものである請求項1ないし8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】

置換又は非置換アルキレンオキシドがプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートがプロピレンカーボネートである請求項1ないし9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】

置換又は非置換アルキレンオキシドが3-フェノキシプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートが3-フェノキシプロピレンカーボネートである請求項1ないし9のいずれかに記載の製造方法。 10

【請求項12】

置換又は非置換アルキレンオキシドが3-クロロプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートが3-クロロプロピレンカーボネートである請求項1ないし9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項13】

置換又は非置換アルキレンオキシドが1-フェニルプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートが1-フェニルプロピレンカーボネートである請求項1ないし9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項14】

置換又は非置換アルキレンオキシドがスチレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートがスチレンカーボネートである請求項1ないし9のいずれかに記載の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属触媒を用いないで、置換又は非置換アルキレンオキシドと二酸化炭素を反応させ、置換又は非置換カーボネートを効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、温暖化による地球環境の悪化が深刻な問題になりつつあり、国際的にも化石エネルギーの使用を押さえて二酸化炭素量を削減することなどが求められている。二酸化炭素量を削減する方法の一つとして多くの二酸化炭素固定化技術の開発研究が実施されてきている。アルキレンオキシドからアルキレンカーボネートを合成する反応は古くから注目され、多数の研究が存在する。しかし、今までに報告された内容は、固体酸触媒、アルカリ金属塩触媒、均一系有機金属触媒等を使用した反応条件での報告が多い。例えば、アルキル基置換アンモニウムカチオンを対カチオンとするカルボン酸型陽イオン交換樹脂を触媒とするアルキレンカーボネートの製造方法(特許文献1)、タングステン酸化物ないしはモリブデン酸化物からなる触媒を用いるアルキレンカーボネートの製造方法(特許文献2)、3級アミン官能基ないしは4級アンモニウム官能基を有する陰イオン交換樹脂を触媒とするアルキレンカーボネートの製造方法(特許文献3)、アルカリ金属塩を触媒としたアリール置換アルキレンカーボネートの合成(特許文献4)、相間移動有機金属錯体触媒を用いるアルケニルエーテルカーボネートの製造方法(特許文献5)等がある。しかし、二酸化炭素中で機能する触媒の設計が困難であること、触媒が空気中の水分等に対して不安定であり取り扱いが非常に難しい点、生成物と触媒の分離が困難であること(特に有機金属錯体触媒に関して)、触媒が高価であること、副生成物の生成等の問題を生じている。特に自然環境に対して有害な金属系触媒を使用する場合は廃触媒の処理など課題が多い。そこで、本出願人はアルキレンオキシドと二酸化炭素からアルキレンカーボネートを合成する反応が経済的であり、地球環境の面からも有意義な方法であることに着目し、環境負荷低減化を目的とした工業生産を達成するために、種々問題のある金属触媒を使用しなく 30 40 50

とも合成反応を促進させる、アミド基等を有する極性溶媒を用いた方法を先に提示した（特許文献6）。

【0003】

【特許文献1】

特開平7-206846号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特開平7-206847号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献3】

特開平7-206848号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献4】

特開平8-53396号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献5】

米国特許第5,095,124号明細書（特許請求の範囲等）

【特許文献6】

特開2002-53573号公報（特許請求の範囲等）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような本出願人の先に提示の方法と同様の目的でさらに別種の方法を開発することを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような課題を達成すべく鋭意検討を行った結果、アルキレンオキシドと二酸化炭素からのアルキレンカーボネートの合成反応において、イミダゾール塩系イオン性溶媒が有機塩基の存在下又は非存在下で反応を促進させることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 置換又は非置換アルキレンオキシドと二酸化炭素をイミダゾール塩系イオン性溶媒又はイミダゾール塩系イオン性溶媒と有機塩基からなる溶媒の存在下で二酸化炭素が0.5～50MPaの範囲の圧力を呈する加圧下30～250℃の範囲の温度で反応させることを特徴とする置換又は非置換アルキレンカーボネートの製造方法、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(2) 二酸化炭素として7.1MPa以上、32℃以上の超臨界二酸化炭素又は5.0MPa以上、10℃以上の亜臨界二酸化炭素を用いる前記(1)記載の製造方法。

(3) イミダゾール塩系イオン性溶媒として、1-エチル-3-メチルイミダゾール、1-ブチル-3-メチルイミダゾール、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾール、1-オクチル-3-メチルイミダゾール、1-デシル-3-メチルイミダゾール、1,3-ジエチルイミダゾール及び1,3-ジメチルイミダゾールの中から選ばれた少なくとも1種のN-アルキルイミダゾールの塩であって、その塩を構成するアニオンが BF_4^- 、 NO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 又はハロゲンイオンからなるものを用いる前記(1)又は(2)記載の製造方法。

(4) イミダゾール塩系イオン性溶媒が1,3-ジメチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-オクチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート及び1-デシル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレートである前記(1)、(2)又は(3)記載の製造方法。

10

20

30

40

50

(5) イミダゾール塩系イオン性溶媒の用量が上記アルキレンオキシドに対し、モル比で 0.001～1000 の範囲である前記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の製造方法

。

(6) 有機塩基が 1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7 - ウンデセン、シクロヘキシルテトラメチルグアニジンである前記 (1) ないし (5) のいずれかに記載の製造方法

。

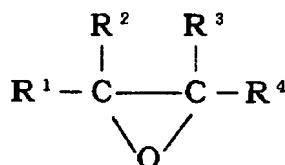
(7) 有機塩基の用量がイミダゾール塩系イオン性溶媒に対し、モル比で 0.001～1 の範囲である前記 (1) ないし (6) のいずれかに記載の製造方法。

(8) 二酸化炭素の用量が上記アルキレンオキシドに対し、モル比で 5～100 の範囲である前記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の製造方法。

10

(9) 置換又は非置換アルキレンオキシドが一般式

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一であっても又異なってもよい、水素又は置換基を有していてもよい、炭素数 1～15 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリール基を示し、ここで置換基はハロゲン、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン基、スルホニル基を意味する。)

20

で表されるものである前記 (1) ないし (8) のいずれかに記載の製造方法。

(10) 置換又は非置換アルキレンオキシドがプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートがプロピレンカーボネートである前記 (1) ないし (9) のいずれかに記載の製造方法。

(11) 置換又は非置換アルキレンオキシドが 3 - フェノキシプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートが 3 - フェノキシプロピレンカーボネートである前記 (1) ないし (9) のいずれかに記載の製造方法。

30

(12) 置換又は非置換アルキレンオキシドが 3 - クロロプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートが 3 - クロロプロピレンカーボネートである前記 (1) ないし (9) のいずれかに記載の製造方法。

(13) 置換又は非置換アルキレンオキシドが 1 - フェニルプロピレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートが 1 - フェニルプロピレンカーボネートである前記 (1) ないし (9) のいずれかに記載の製造方法。

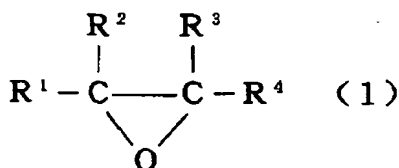
(14) 置換又は非置換アルキレンオキシドがスチレンオキシドであり、置換又は非置換アルキレンカーボネートがスチレンカーボネートである前記 (1) ないし (9) のいずれかに記載の製造方法。

40

【0008】

本発明方法において原料として使用する置換又は非置換アルキレンオキシド（以下、アルキレンオキシドと略称する）としては、下記一般式 (1)

【化 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一の基でも異なる基でもよいものであって、水素又は置換基を有していてもよい、換言すれば置換基を有するか、或いは置換基を有しないすなわち非置換の、炭素数 1～15 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリール基を表す。ここで置換基はハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン基、スルホニル基を意味する。)

で表されるエポキシドが好ましい。

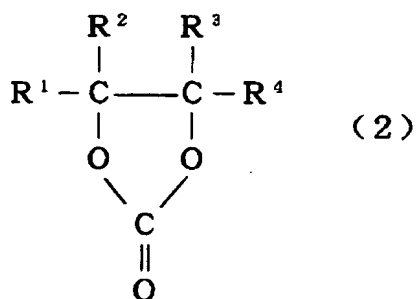
【0009】

この一般式 (1) で表されるエポキシドとしては、例えばプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、ハロゲンプロピレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキシレンオキシド、3-フェノキシプロピレンオキシド、1-フェニルプロピレンオキシドなどが挙げられるが、本発明においてはこれらに限定されるものではなく、炭素原子 2 つと酸素原子 1 つで形成される三員環をその構造式中に少なくとも 1 つ含むもの、いわゆるエポキシ系化合物であれば差し支えない。本発明方法では、これらの 1 種、又は 2 種以上を反応に供する。

【0010】

本発明方法で製造される置換又は非置換アルキレンカーボネート（以下、アルキレンカーボネートと略称する）は、このようなアルキレンオキシドと二酸化炭素との反応によるものであり、好ましくは上記一般式 (1) で表されるアルキレンオキシドに相応する、一般式 (2)

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一の基でも異なる基でもよく、水素又は置換基を有していてもよい、換言すれば置換基を有するか、或いは置換基を有しないすなわち非置換の、炭素数 1～15 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカリール基を表す。ここで置換基はハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、アルコキシ基、アセトキシ基、カルボキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン、スルホニル基を意味する。)

で表される環状化合物が挙げられる。

【0011】

この一般式 (2) で表される環状化合物としては、例えばスチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、クロロメチルエチレンカーボネート、クロロプロピレンカーボネート、スチレ

ンカーボネート、シクロヘキサンカーボネート、シクロペンタンカーボネート、3-フェノキシプロピレンカーボネート、1-フェニルプロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0012】

本発明方法に用いられるイミダゾール塩系イオン性溶媒としては、好ましくはイミダゾールにおけるヘテロ原子の2個の窒素の少なくとも一方、中でも両方にアルキル基が結合しているものが挙げられ、このようなものとしては、例えば1-エチル-3-メチルイミダゾール、1-ブチル-3-メチルイミダゾール、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾール、1-オクチル-3-メチルイミダゾール、1-デシル-3-メチルイミダゾール、1,3-ジエチルイミダゾール、1,3-ジメチルイミダゾールなどのN-アルキルイミダゾールの塩が挙げられ、この塩を構成するアニオンとしては、好ましくは BF_4^- 、 NO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、ハロゲンイオン(Br^- 、 I^- 、 Cl^- 、 F^-)など、中でも BF_4^- が挙げられる。特に、イミダゾール塩系イオン性溶媒としては1-エチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-オクチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレート、1-デシル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロボレートなどのN-アルキルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートが好ましい。

これらは、単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】

また、本発明方法で使用可能なイオン性溶媒としては、その他、ルイス塩基である含窒素有機化合物のアニオンとの塩からなるイオン性溶媒、例えばピリジニウム塩系イオン性溶媒やトリアルキルアミン塩系イオン性溶媒などが好適である。

【0014】

イミダゾール塩系イオン性溶媒とともに用いられる有機塩基としては、強塩基性のもの、中でも1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンや、シクロヘキシルテトラメチルグアニジンのような5置換グアニジンが好ましい。

【0015】

本発明方法においては、これらイミダゾール塩系イオン性溶媒又はイミダゾール塩系イオン性溶媒と有機塩基からなる溶媒と、アルキレンオキシドとを混合溶解させ、二酸化炭素と反応させる。イミダゾール塩系イオン性溶媒の用量は特に限定されないが、アルキレンオキシドに対し、モル比で0.001~1000、中でも0.5~2の範囲とするのが好ましい。

また、有機塩基の用量はイミダゾール塩系イオン性溶媒に対し、モル比で0.001~1の範囲とするのが好ましい。

【0016】

次に、反応条件について説明すると、反応温度は通常30~250℃、好ましくは40~200℃、より好ましくは50~180℃の範囲で選ばれる。

【0017】

二酸化炭素は通常、常圧~80MPa、好ましくは0.5~50MPa、より好ましくは1~30MPaの圧力を呈するように、中でも7.1MPa以上、32℃以上の超臨界状態又は5.0MPa以上、10℃以上の亜臨界状態で反応に供される。

【0018】

反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続流通式のいずれでも行うことができる。また、反応時間は、アルキレンオキシドの種類によって最適値が変わるため特には限定できないが、一般的には通常0.01分~24時間、好ましくは0.1分~12時間、より好ましくは0.1分~6時間の範囲であって、汎用溶媒、例えばジメチルホルムアミド等を用いた場合に比し、同様の反応条件下で反応時間が著しく短縮される。また、反応は攪拌することによって、その反応効率を高めることができるが、特に攪拌しなくても進行する。

【0019】

【発明の効果】

本発明方法によれば、金属触媒を一切使用することなく、アルキレンカーボネートを製造することができ、また、他の副生物は基本的には生成しないため、結晶化、蒸留、抽出の従来から技術的に確立されている簡便な方法で目的物を容易に単離することができる。従って、製造過程をシンプルにすることができ、コストを削減できる等、工業的利点はきわめて大きい。

【0020】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。

【0021】

10

実施例1

プロピレンオキシド1.5mlとエチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレート0.2mlと1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.1mlをステンレス製オートクレーブ50mlに入れ、100℃に加熱したのち、二酸化炭素を圧入し、圧力14MPaの超臨界状態として2時間攪拌反応させ、次いで氷冷し、二酸化炭素をゆっくりと放出してから、残留物をガスクロマトグラフによって分析したところ、プロピレンカーボネートは収率61%、未反応プロピレンオキシド量は9%であった。

また、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを加えずに、同様に反応させたところ、ほぼ同程度の収率でプロピレンカーボネートが得られた。

【0022】

20

これより、イオン性溶媒は、その種類や状態等により、酸性度等が変化して酸性側に偏る場合には有機塩基を加えることで副反応が抑えられるものの、中性や弱塩基性の場合には有機塩基の非存在下でも目的化合物の製造可能であることが分る。

【0023】

実施例2

二酸化炭素の圧入による圧力を変化させた以外は実施例1と同様にして反応させた。

これら実施例1及び2の反応結果を、二酸化炭素の圧力とプロピレンカーボネート収率との関係のチャートとして図1に示す。

なお、圧力と二酸化炭素密度との関係も図1に示す。

【0024】

30

実施例3

プロピレンオキシドに代えて3-フェノキシプロピレンオキシドを用い、圧力8MPaの超臨界状態とした以外は実施例1と同様にして反応させて相応するカーボネートを収率85.4%で得た。

【0025】

実施例4

3-フェノキシプロピレンオキシドに代えて3-クロロプロピレンオキシドを用いた以外は実施例3と同様にして反応させて相応するカーボネートを収率97.3%で得た。

【0026】

実施例5

40

3-フェノキシプロピレンオキシドに代えてスチレンオキシドを用いた以外は実施例3と同様にして反応させて相応するカーボネートを収率28.4%で得た。

【0027】

実施例6

3-フェノキシプロピレンオキシドに代えてメチルスチレンオキシドを用いた以外は実施例3と同様にして反応させて相応するカーボネートを収率39.2%で得た。

【0028】

実施例7

エチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートに代えてブチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートを用いた以外は実施例1と同様にして反応させてプロピレンカーボ

50

ネートを収率75%で得た。

【0029】

実施例8

エチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートに代えてオクチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートを用いた以外は実施例1と同様にして反応させてプロピレンカーボネートを収率97%で得た。

【0030】

実施例9

二酸化炭素の圧入による圧力を変化させた以外は実施例8と同様にして反応させた。

これら実施例8及び9の反応結果を、二酸化炭素の圧力とプロピレンカーボネート収率との関係のチャートとして図2に示す。 10

【0031】

実施例10

エチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートにおいて、その塩基部分についてテトラフルオロボレートに代えて表1に示す各アニオンであるものをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にして反応させ、次いで氷冷し、二酸化炭素をゆっくりと放出してから、残留物をガスクロマトグラフによって分析した。その結果を、表1にプロピレンカーボネートの収率及び未反応プロピレンオキシド量として示す。

【0032】

【表1】

20

アニオン	残留物	
	プロピレンカーボネート(%)	プロピレンオキシド(%)
NO_3^-	40	60
CF_3SO_3^-	37	63
PF_6^-	62	38
Br^-	100	0

【0033】

比較例1

30

エチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートに代えてジメチルホルムアミドを用い、反応時間を15時間とした以外は実施例1と同様にして反応させ、次いで氷冷し、二酸化炭素をゆっくりと放出してから、残留物をガスクロマトグラフによって分析したところ、実施例1と同程度のプロピレンカーボネート収率であった。

【0034】

実施例1と比較例1とを対比すると、目的アルキレンカーボネートを得るのに、同程度の収率において、反応時間が比較例1の15時間に対し実施例1では2時間と大幅に短縮されていることが分る。

【0035】

実施例11

40

エチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートに代えてオクチルメチルイミダゾールテトラフルオロボレートをイオン性溶媒として用い、1, 8 - ジアザビシクロ[5. 4. 0] - 7 - ウンデセンを用いず、反応時間を5分～2時間の範囲とした以外は実施例1と同様にして反応させた。

反応結果を、反応時間とプロピレンカーボネート収率との関係のチャートとして図3に示す。

これより、わずか5分の反応でプロピレンカーボネートがほぼ100%の収率で得られ、このイオン性溶媒を用いることで反応時間が驚異的に短くなることが分る。

【図面の簡単な説明】

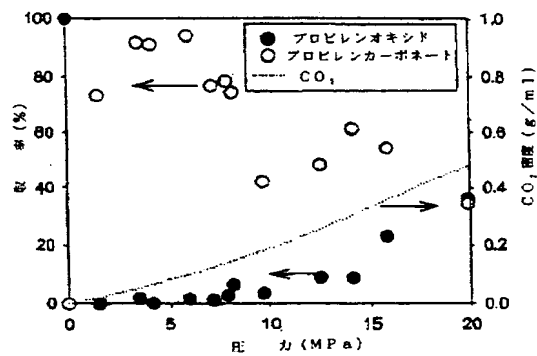
【図1】 実施例1及び2の反応における二酸化炭素の圧力とプロピレンカーボネート収率 50

との関係を示すチャート。

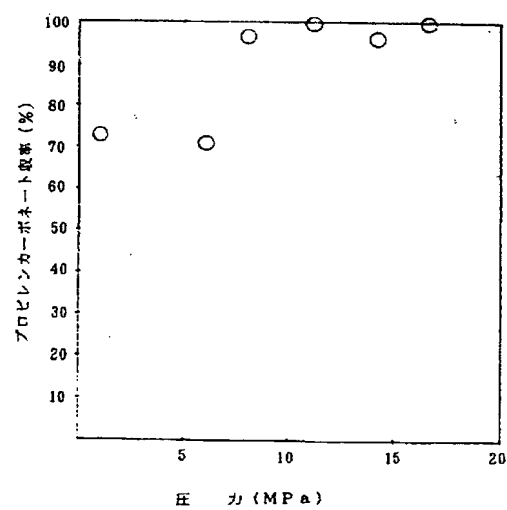
【図2】実施例8及び9の反応における二酸化炭素の圧力とプロピレンカーボネート収率との関係を示すチャート。

【図3】実施例11の反応における反応時間とプロピレンカーボネート収率との関係を示すチャート。

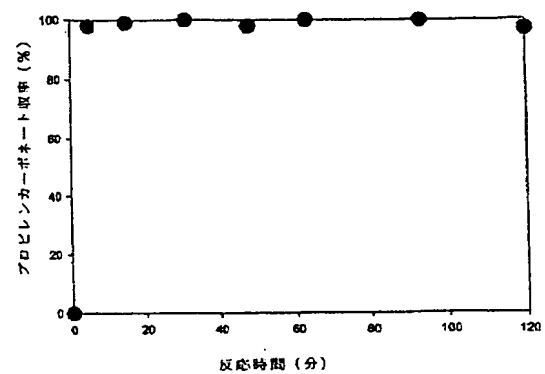
【図1】



【図2】



【図 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.